



日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application: 2001年 2月 16日

出願番号

Application Number: 特願 2001-040893

[ST.10/C]:

[JP 2001-040893]

出願人

Applicant(s): 大日本印刷株式会社

2002年 3月 15日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造

出証番号 出証特 2002-3017139

【書類名】 特許願

【整理番号】 010202-4

【提出日】 平成13年 2月16日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B32B 15/08

【発明者】

【住所又は居所】 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内

【氏名】 坂寄 勝哉

【発明者】

【住所又は居所】 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内

【氏名】 百瀬 輝寿

【発明者】

【住所又は居所】 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内

【氏名】 富樫 智子

【発明者】

【住所又は居所】 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内

【氏名】 内山 優明

【特許出願人】

【識別番号】 000002897

【氏名又は名称】 大日本印刷株式会社

【代表者】 北島 義俊

【代理人】

【識別番号】 100099139

【弁理士】

【氏名又は名称】 光来出 良彦

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 012209

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9107599

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ウエットエッチングされた絶縁体及び電子回路部品

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ウエットプロセスによってエッティング可能な、一層以上の絶縁ユニット層を積層した絶縁体が、ウエットエッチングされた後に脱水触媒により処理されてなることを特徴とする絶縁体。

【請求項2】 前記脱水触媒は、酸無水物、又は酸無水物を溶媒で希釀したものである請求項1記載の絶縁体。

【請求項3】 前記脱水触媒は、カルボジイミド又はカルボジイミドを溶媒で希釀したものである請求項1記載の絶縁体。

【請求項4】 前記脱水触媒は、無水酢酸、テトラフルオロ無水酢酸、ジシクロヘキシリカルボジイミド、カルボジイミド樹脂、1, 5-ジアザビシクロ[4. 3. 0]ノン-5-エン、濃硫酸、塩化ホスホリル、3塩化リンから選ばれた化合物、又は該化合物を溶媒で希釀したものである請求項1記載の絶縁体。

【請求項5】 前記脱水触媒は、さらに、反応促進剤として3級アミン及び／又はピリジンが添加されたものである請求項2、3又は4記載の絶縁体

【請求項6】 前記3級アミンがトリエチルアミンである請求項5記載の絶縁体。

【請求項7】 前記絶縁ユニット層の全ての層が有機材料を含む請求項1乃至6の何れか1項記載の絶縁体。

【請求項8】 前記絶縁ユニット層の全ての層が有機材料を含み、且つ該ユニット層の少なくとも1層はさらに無機材料を含む請求項1乃至6の何れか1項記載の絶縁体。

【請求項9】 前記有機材料がポリイミド樹脂である請求項7又は8記載の絶縁体。

【請求項10】 前記絶縁ユニット層の少なくとも一層が線熱膨張率30 μ m以下の低膨張性ポリイミドである請求項1乃至9の何れか1項記載の絶縁体。

【請求項11】 前記ウエットプロセスによってエッティング可能な、一層以

上の絶縁ユニット層を積層した絶縁体が、接着性ポリイミド一線熱膨張率30 ppm以下の低膨張性ポリイミド一接着性ポリイミドからなる層構成である請求項1乃至10の何れか1項記載の絶縁体。

【請求項12】 前記ウエットエッティングがpH7.0を超えるエッティング液で行われたものである請求項1乃至11の何れか1項記載の絶縁体。

【請求項13】 前記絶縁体が、第1無機物層ー絶縁層ー第2無機物層、又は、無機物層ー絶縁層からなる層構成の積層体の絶縁層として存在するものであり、該無機物層の少なくとも一部が除去されて絶縁層が露出していることを特徴とする請求項1乃至12の何れか1項記載の絶縁体。

【請求項14】 前記無機物層の全てが銅又は銅に表面処理を施した物質である請求項13記載の絶縁体。

【請求項15】 前記無機物層の全てが合金銅又は合金銅に表面処理を施した物質である請求項13記載の絶縁体。

【請求項16】 前記無機物層の全てがステンレス又はステンレスに表面処理を施した物質である請求項13記載の絶縁体。

【請求項17】 前記無機物層のうち一層がステンレス又はステンレスに表面処理を施した物質であり、その他の層が銅又は、銅に表面処理を施した物質である請求項13記載の絶縁体。

【請求項18】 前記無機物層のうち一層がステンレス又はステンレスに表面処理を施した物質であり、その他の層が合金銅又は合金銅に表面処理を施した物質である請求項13記載の絶縁体。

【請求項19】 請求項1乃至18の何れか1項記載の絶縁体が絶縁層として適用されてなる電子回路部品。

【請求項20】 請求項1乃至18の何れか1項記載の絶縁体が絶縁層として適用されてなるハードディスクドライブ用サスペンション。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、第1無機物層（主として金属層）ー絶縁層ー第2無機物層（主とし

て金属層)、又は無機物層(主として金属層)ー絶縁層という層構成からなる積層体における絶縁層を構成する複数の樹脂層のウエットプロセスによるエッティングに適した積層体及び該積層体をウエットプロセスでエッチングを行って得られた電子回路部品、特に、ハードディスクドライブ用サスペンションに関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、半導体技術の飛躍的な発展により半導体パッケージの小型化、多ピン化、ファインピッチ化、電子部品の極小化などが急速に進み、いわゆる高密度実装の時代に突入した。それに伴い、プリント配線基板も片側配線から両面配線へ、さらに多層化、薄型化が進められている(岩田、原園、電子材料、35(10), 53(1996))。

【0003】

そのような配線・回路を形成する際のパターン形成方法には、金属層ー絶縁層ー金属層という層構成における基板上の金属層を塩化第二鉄のような酸性溶液でエッティングし、配線を形成した後、層間の導通をとるために、プラズマエッティング、レーザーエッティング等のドライ状態や、ヒドラジン等のウエット状態で絶縁層を所望の形に除去し(特開平6-164084号公報)、めっきや導電ペースト等で配線間をつなぐ方法がある。また、別のパターン形成方法には、感光性ポリイミド(特開平4-168441号公報)などを用いて絶縁層を所望の形に設けた後に、その空隙にめっきで配線を形成する方法(エレクトロニクス実装学会第7回研究討論会予稿集 1999年発行)などがある。

【0004】

近年の電気製品のダウンサイ징の流れにより、金属層ー高分子絶縁体層それぞれの薄膜化が進んでおり、それぞれ $100\mu m$ 以下の膜厚で用いられることが多い。このように薄膜で配線を作製した際、金属層ー高分子絶縁体層の熱膨張係数の差により、配線に反りを生じてしまう。

【0005】

このような基板の反りのは、絶縁層および導体層の熱的性質がわかれば、次式により算出できる(宮明、三木、日東技報、35(3), 1, (1997))。

【0006】

【数1】

$$\sigma = \frac{31 E_1 E_2}{2 h (E_1^2 + 14 E_1 E_2 + E_2^2)} \Delta \alpha \Delta T$$

【0007】

E 1 : 金属の弾性率

E 2 : 絶縁層の弾性率

 $\Delta \alpha$: 金属 - 絶縁層間の熱膨張係数の差 ΔT : 温度差

h : 膜厚 1 : 配線長

この式により、配線の反りを低減させる方法として、

1. 絶縁層の弾性率を低減する方法
2. 絶縁層と金属配線層の熱膨張率差を低減する方法

の2種が考えられる。

【0008】

配線を形成する方法において、第1金属層 - 絶縁層 - 第2金属層という構成からなる積層体における金属層をエッティングして配線を形成するために用いられる積層体に、積層体の反りを低減する為、金属層と絶縁層との熱膨張率を同じにする必要性がある。そのために、このような積層体の絶縁層として低膨張性のポリイミドを用いることが提案されている (U.S.P. 4, 543, 295、特開昭55-18426号公報、特開昭52-25267号公報)。

【0009】

しかし、低膨張性のポリイミドは一般に熱可塑性ではないため、金属層との接着性に乏しく、実用に耐えうるような密着力を得るのは困難である。そこで、金属層に対して密着性が良好な熱可塑性のポリイミド系樹脂やエポキシ樹脂を、金属層と低膨張性ポリイミドの絶縁層（コア層）の間に接着性絶縁層として用いることが知られている（特開平7-58428号公報）。

【0010】

該熱可塑性樹脂は一般に熱膨張率が大きく、金属と積層すると反りの発生の原因となる。そこで、金属と熱膨張率が近い低膨張性のコア絶縁層の厚みを、接着層の厚みより厚くすることで積層体全体として反りが表面に現れないようにしている。接着性絶縁層は薄ければ薄いほど反りに対してはいいが、薄すぎると接着性が損なわれる。また少なくとも、コア層の上下の接着層を合わせた厚みがコア層の厚みの半分以下であれば、反りが出づらい。そのため、市販の電子回路部品用に加工される積層体は、接着性絶縁層の厚みの和がコア絶縁層の厚みの半分以下になっている場合が多く、密着性を保てる最低限の膜厚で形成されていることが理想とされている（特開平01-245587）。

【0011】

現在、パーソナルコンピューターの生産量の急激な伸びに伴い、それに組み込まれているハードディスクドライブもまた生産量が増大している。ハードディスクドライブにおける、磁気を読み取るヘッドを支持しているサスペンションといわれる部品は、ステンレスの板ばねに、銅配線を接続するものから、小型化への対応のためステンレスの板ばねに直接銅配線が形成されているワイヤレスサスペンションといわれるものへと主製品が移り変わりつつある。

【0012】

該ワイヤレスサスペンションは、第1金属層—接着性絶縁層—コア絶縁層—接着性絶縁層—第2金属層からなる積層体を用いて作製されているものが主流である。該積層体は、例えば、第1金属層を銅の合金箔、第2金属層をステンレス箔とし、絶縁層を、コア絶縁層と該コア絶縁層の両面に積層された接着性絶縁層としたものが挙げられる。該積層体を用いたワイヤレスサスペンションは、高速で回転するディスク上をスキャンすることから細かな振動が加わる部材であるため、配線の密着強度は非常に重要である。したがって、該積層体を用いたワイヤレスサスペンションは、厳しいスペックが求められている。

【0013】

また、ハードディスクドライブは情報を記録する装置であるので、データの読み書きに対する高度な信頼性が要求され、そのためにはワイヤレスサスペンションから発生する塵などのごみ及びアウトガスを最大限に減らさなければならない

【0014】

該ワイヤレスサスペンションと呼ばれる部品は、主にメッキにより配線を形成するアディティブ法と、銅箔をエッティングすることで配線を形成するサブトラクティブ法の2種類の作製法がある。サブトラクティブ法の場合、絶縁層であるポリイミドのパターニングを行うのに、専らドライプロセスによるプラズマエッチング法が用いられている。

【0015】

【発明が解決しようとする課題】

上記のような厳しいスペックを満たす電子回路部品における低膨張性の絶縁層（コア絶縁層）と金属層との接着に用いられる接着性絶縁層は高度の絶縁信頼性を確保する必要性からポリイミド系樹脂が用いられている。ポリイミド系樹脂に接着性を持たせる為には、熱可塑性を与えるのが一般的ではあるが、熱可塑性を与えるような柔軟な構造をポリイミド骨格内に導入すると耐薬品性が強くなるものが多い。したがって、このような接着性を持たせたポリイミド樹脂はウエットプロセスにおけるエッティング適性が劣る傾向となり、コア絶縁層に比べてウェットプロセスでエッティングしにくいという理由から、プラズマやレーザーを用いたドライプロセスで絶縁層のエッティングを一括して行なっている。

【0016】

ドライプロセスは被処理物に対して一般的に枚様毎の処理（枚様式）がなされるため、生産性が悪く、また装置も高価なため生産コストが非常に高くなってしまう欠点がある。一方、ウエットプロセスは、長尺物に対して連続処理にてエッティングが可能であるため生産性が高く、装置コストも安いというメリットがある。しかしながら、ワイヤレスサスペンションにおいては、コア絶縁層はエッティングされやすいが、接着性絶縁層がエッティングされにくいため、接着性絶縁層が張り出したようになって残り、エッティング形状がきれいにならず、エッティングムラが発生し、ワイヤレスサスペンションの使用中に発塵するという問題がある。したがって、厳しいスペックが求められているワイヤレスサスペンション用の積層体に対してはウエットプロセスが実用化できる程度には実現していない。

【0017】

そこで、本発明は、第1無機物層ー絶縁層ー第2無機物層、又は、無機物層ー絶縁層からなる層構成の積層体の絶縁層として存在する絶縁体が、ウエットエッティングが施されても、前記した不都合がなく、使用時に発塵が抑制された積層体における絶縁層としての絶縁体、さらに具体的には、該絶縁体が適用された電子回路部品、特に、ワイヤレスサスペンションを提供することを目的とする。

【0018】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、銳意検討を重ねた結果、第1無機物層ー絶縁層ー第2無機物層、又は、無機物層ー絶縁層からなる層構成の積層体の絶縁層として存在する絶縁体が、ウエットエッティングが施されても、ウエットエッティング端面に脱水触媒による処理を施せば、該端面が堅固になり、発塵が抑制されることを見出した。

【0019】

即ち、本発明は、ウエットプロセスによってエッティング可能な、一層以上の絶縁ユニット層を積層した絶縁体が、ウエットエッティングされた後に脱水触媒による処理されてなることを特徴とする絶縁体である。

【0020】

本発明の絶縁体の存在形態は、第1無機物層ー絶縁層ー第2無機物層、又は、無機物層ー絶縁層からなる層構成の積層体の絶縁層として主として存在するものであり、該無機物層の少なくとも一部が除去されて絶縁層が露出していることを特徴とする。

【0021】

本発明の絶縁体は、電子回路部品、特に、ハードディスクドライブ用サスペンションの絶縁層として適用されることが有用である。

【0022】

本発明において「ウエットプロセスによってエッティング可能な絶縁体」とは、ウエットエッティングした場合に良好なエッティング形状が得られる絶縁体を意味し、例えば、絶縁層が二層以上の絶縁ユニット層が積層されている絶縁体では、ウエットエッティング時の各層のエッティングレートの比が6:1~1:1、好ましく

は4:1~1:1の範囲内にあるものをいい、この範囲内のエッチングレートを持つ各絶縁ユニット層を選択すれば、絶縁層が良好なエッティング形状となる。したがって、従来、厳しいスペックが求められているワイヤレスサスペンション用の積層体でもウエットエッティングが精度良く行えるので、ドライエッティングに比べて短時間のエッティングが可能な生産性のよいウエットエッティングの適用が可能になる。

【0023】

本発明による脱水触媒により処理された絶縁体の発塵が抑制されるメカニズムは次のように考えられる。絶縁層のウエットエッティングについて、アルカリ溶液でのポリイミド系樹脂のエッティングを例にとって説明する。ウエットプロセスは、水酸化物イオンにより絶縁体におけるイミド結合その他の加水分解されやすい結合（例えばエステル結合等）を加水分解するものである。絶縁体がポリイミド樹脂である場合にはポリイミドが加水分解により低分子量化し、または、アミック酸となり溶解性が増しエッティング液に溶出する。

【0024】

一方、ウエットプロセスによるパターニング後に、エッティング液に溶出しなかったもので長い分子鎖のうち部分的に分解されアミック酸となったり、エッティング液に溶出しないもので分子量が小さくなっているものが、パターンの端面に残存している可能性が高いと考えられる。これら、加水分解によって切断された部位は、活性が低く他の原子との反応はしにくい状態にある為、パターンの端面は、エッティング液にさらされていない部位に比べると、分子量が低く強度的にもろくなっていると考えられ、これが発塵の原因と考えられる。

【0025】

このようなウエットエッティング処理されてもろくなったエッティング端面に脱水触媒による処理を施すと、堅固に強化される。その理由は、前記加水分解により切断されて生成した低分子量化合物中の分子鎖のアミノ基、ジカルボキシル基及びアミック酸が脱水触媒により比較的反応しやすいので、脱水触媒によりこれらの基が反応して分子鎖同士が結合し、エッティング端面が強固になったものと考えられる。

【0026】

このようなメカニズムにより、本発明の脱水触媒により処理された絶縁体は、部分的に脱落や剥離が起こりやすくなり、発塵が抑制される効果が生じる。

【0027】

本発明において、脱水触媒による処理は、特別な装置を必要としないので装置コストが安く、大量処理に適しているので有利である。

【0028】

【発明の実施の形態】

以下に本発明について具体的に説明する。

【0029】

本発明におけるウエットエッチング可能な絶縁体は、一層以上の絶縁ユニット層を積層してなる絶縁体であり、ウエットエッチング後のエッチング端面に対する脱水触媒での処理による端面補強効果は、絶縁体が单層でも二層以上の積層体からなるものでも同様である。

【0030】

本発明の絶縁体が電気回路部品に適用される場合には、その絶縁体の層構成は、接着性絶縁層—コア絶縁層—接着性絶縁層からなる積層構造が好ましい。本発明の絶縁体が表裏面に接着性絶縁層を計2層有し、内部に低膨張率のコア絶縁層を有するものであるならば、接着性絶縁層の厚みはコア絶縁層の1/4の厚みであることが反りの発生を抑制するので望ましい。

【0031】

本発明の絶縁体の構成単位である絶縁ユニット層は、通常、有機材料を用いて作製される。しかしながら、絶縁体を構成する絶縁ユニット層のうち少なくとも一つの絶縁ユニット層に無機材料が配合されていてもよい。該無機材料には、例えば、コロイダルシリカ、ガラス纖維、その他の無機フィラーが挙げられる。

【0032】

本発明の絶縁体は、耐熱性及び絶縁性が優れるという観点から、絶縁体を構成する絶縁ユニット層の少なくとも一層がポリイミド樹脂であることが好ましく、さらに好ましくは全てがポリイミド樹脂であることが望ましいが、耐熱性や絶縁

性を有する樹脂、或いは該樹脂に無機材料が添加されたものであれば特に限定されず、樹脂中のイミド結合の有無によらない。

【0033】

本発明の絶縁体は、導電性を示す無機物層（主として金属層）と積層されて、電子回路部品、特に、ハードディスクドライブ用サスペンションに好適に利用できる。したがって、該電子回路部品の反り防止の観点から、絶縁体は低膨張性の絶縁体、特にポリイミド樹脂の層を有することが好ましく、その熱膨張率は積層される無機物とほぼ同等の値であることが反り防止に好ましい。この場合の低膨張性とは、熱膨張率が30 ppm以下の物質のことをいう。さらに好ましくは、本発明の絶縁体を構成する少なくとも1つの絶縁ユニット層の線熱膨張率と前記無機物層の線熱膨張率との差異が15 ppm以内であることが望ましい。該線熱膨張率を持つ樹脂には、例えば、低膨張性ポリイミドが好ましく用いられる。

【0034】

本発明の絶縁体において、接着性絶縁層として用いられる樹脂には、好ましくは被着体との密着力が100 g/cm以上の接着性ポリイミドが挙げられるが、同様な接着性、及び耐熱性や絶縁性が良好な樹脂であれば特に限定されず、イミド結合の有無によらない。本発明の絶縁体における接着性絶縁層には主に熱可塑性ポリイミドが用いられるが特に限定されない。また、本発明の絶縁体は被着体との接着性の相性により発現する密着力が異なる場合があるので、被着体の種類が異なる場合や、被着体と接着されてなる積層体に要求される特性に応じて、接着性ポリイミドを適宜選択する必要がある。したがって、絶縁層の表裏面にそれぞれ種類の異なった無機物層が積層される場合には、各無機物層に接する各接着性絶縁層の材料として必ずしも同一の組成の接着性ポリイミドを用いる必要はない。

【0035】

本発明の絶縁体の各絶縁ユニット層は、実用上問題ない範囲の強度を保てれば、どのような分子量でも良い。特に、重量平均分子量が、その分子構造にもよるが一般に6000以上500000以下が好ましい。特に好ましくは8000以上100000以下である。分子量が500000以上であると、均一な塗膜を

得難く、6000以下では成膜性が悪く均一な接着性の塗膜が得られにくい。なおこの分子量の範囲は、もともと高分子の樹脂を用いて絶縁体を構成した場合の分子量の範囲を規定するものであり、低分子材料を用いて層を形成し、その後、熱処理等によって高分子量化させるような手段で作製された絶縁体に関しては、適用されない。

【0036】

また、本発明の絶縁体は溶液の状態で塗布により成形されてもよいし、別な方法、例えば、独立したフィルム形態のものを用いててもよい。さらに、前駆体やその誘導体の状態で成形後に処理を行うことにより所望の化学構造にしてもよい。

【0037】

本発明の絶縁体が、電子回路部品に適用される場合には、該電子回路部品の積層材料の層構成は、第1無機物層-絶縁層-第2無機物層、又は、無機物層-絶縁層からなり、本発明の絶縁体は該積層体の絶縁層として主として存在する。その積層体の製造方法は無機物に直接、絶縁体となる材料の溶液を1層以上塗布・積層することにより絶縁層を成形し、さらにもう一方の無機物を積層後、熱圧着することにより作製する方法（キャスト法）でも、予め用意されたコア絶縁フィルムに接着性絶縁層を形成し、その上下に無機物を積層し熱圧着して作製する方法（フィルム法）または、接着性絶縁層をフィルム上に形成後、蒸着やスパッタ・めっき等で無機物層を形成する方法等、最終的な積層体の層構成さえ同じであれば、その作製方法は特に限定するものではない。

【0038】

本発明の絶縁体が存在する積層体における、無機物層の無機物とは広く有機物ではないものを指し、たとえば、金属や金属酸化物、単結晶シリコンやそれを加工した半導体製品等が挙げられる。特に、本発明の絶縁体がハードディスクドライブ用サスペンションに適用される場合には、バネとしての特性が必要なことからステンレス等の高弾性な金属と配線となる銅箔や合金銅箔との積層が好ましい。

【0039】

基本的には本発明の絶縁体は積層体におけるウエットエッティングされた絶縁層

に関するものであり、積層体としたときにいかなる無機物と積層されていようとも、使用時に発塵が抑制された、積層体における絶縁層であれば、無機物の種類は特に限定されない。

【0040】

本発明の絶縁体のウエットエッティングは、無機物層と積層体を形成した後に、ウエットエッティングを行っても良いし、積層前にウエットエッティングを行っても良い。本発明のウエットエッティングされた絶縁体には次のような態様が挙げられる。

- ① 絶縁フィルムの両面に対して、配線を形成した基板となる無機物層を接着した後、絶縁フィルムのウエットエッティングを行う。
- ② 無機物層の基板上に配線を形成した後に、絶縁フィルムを接着し、その後、絶縁フィルム表面上に無機物層を貼り付け、無機物層と絶縁フィルムをウエットエッティングする。
- ③ 予めウエットエッティングした絶縁フィルムを無機物層へ貼り付ける。

【0041】

本発明におけるウエットエッティングは、絶縁体がポリイミドである場合には、通常、pH 7.0を超えるetching液で行われる。

【0042】

用いるエッティング液としては、ポリイミドをウエットエッティングする場合を例にとると特開平10-97081号公報に開示されるようなアルカリーアミン系エッティング液等が挙げられ、好適に利用できるが、特に限定されない。具体的には、アルカリ性の水溶液であることが望ましく、好ましくはpHが9以上、さらに好ましくは11以上の塩基性薬液を用いることがよい。また、有機系のアルカリでもよいし無機系のアルカリでもよく、更にその2種の混合形でもよい。

【0043】

本発明者らはワイヤレスサスペンション用等の高精密度電子回路部品用の第1金属層-絶縁層-第2金属層、又は、金属層-絶縁層からなる層構成の積層体における、絶縁層を構成するコア絶縁層と接着性絶縁層各1層の厚みの最大比が4:1であるところに着目し、コア絶縁層のエッティングレートの1/4のエッチ

グレートを持つ接着性絶縁層であれば、同じ時間でエッティングされる為、良好な形状を得られると仮説を立て、実験によりこれを証明した。絶縁層を構成する各絶縁ユニット層のエッティングレートの大きいものと小さいものとの比が、6：1乃至1：1の範囲内、好ましくは4：1～1：1の範囲内であれば、ウエットプロセスにおいても絶縁層全体のエッティングが均一に進行しエッティング形状の良好なものが得られる。

【0044】

ウエットエッティングを行う温度は実質的に何度でも良く、エッチャントがエッチャントとして性能を発揮する温度であればよい。特にエッチャントが水溶液であれば、0℃～110℃の間が好ましく、温度が低いと一般にエッティングレートが遅くなるため、また、温度が高いと沸騰したりして作業性が良くないので、30℃～90℃の範囲であるのがより好ましい。さらに好ましくは成分の蒸発等によるエッチャント組成の変化を押さえ、且つ、エッティング時間を短縮させるために、50℃～90℃でウエットエッティングを行うのが良い。

【0045】

本発明の絶縁体に適用される脱水触媒による処理とは、絶縁体、又は絶縁体と無機層との積層体になされたウエットエッティングの後に行われる後処理であって、該絶縁体や積層体を脱水触媒の処理液に浸漬したり、スプレー等で噴霧するなどして、該処理液を処理したい絶縁体や積層体の特定部位に接触させることを言い、該接触方法は限定されない。処理するときの処理液の温度は、総合反応が十分進行する温度であれば実用上不都合がない範囲内の何度でもよいが、作業性の観点から0℃～100℃の温度であることが好ましく、10℃～40℃であることがさらに好ましい。処理時間は、0.01秒以下であると処理の効果が得られにくく、30分以上だと生産性が悪くなる為好ましくない。

【0046】

本発明に使用される脱水触媒とは、アミノ基とカルボキシル基、又はアミド基とカルボキシル基の総合反応を促進する働きのある試薬のことを言い、具体的には、無水酢酸、テトラフルオロ無水酢酸等の酸無水物系の化合物や；ジシクロヘキシリカルボジイミド等のカルボジイミド類化合物や；カルボジイミド樹脂や；

DBN (1, 5-ジアザビシクロ [4. 3. 0] ノン-5-エン) 等の有機化合物や；濃硫酸、塩化ホスホリル、3 塩化リン等の無機物が挙げられるが、特に限定されない。コストや扱い易さの面から酸無水物系の化合物や、カルボジイミド系化合物が好ましく、その中でも無水酢酸が最も汎用的であり好ましい。

【0047】

脱水触媒による処理の際には、反応促進作用を高める働きのある、3級アミンやピリジンのような化合物を添加しても良い。3級アミンの具体例には、トリエチルアミンが挙げられるが、特に限定されない。

【0048】

また、脱水触媒をそのまま処理液として用いても良いが、脱水作用が十分發揮されるような範囲で、その他の溶媒で希釀して用いても良い。具体的には、アセトンやメチルエチルケトン、等のケトン系溶媒や、トルエン等の芳香族炭化水素、ヘキサンやシクロヘキサン等の炭化水素、ジエチルエーテル等のエーテル類、酢酸エチル等のエステル類などが挙げられるが特に限定されない。

【0049】

電子回路部品

電子回路部品の形成は、一般的には以下の方法で行うことができる。

【0050】

回路を形成したい側の積層体（第1無機物層－絶縁層－第2無機物層、又は、無機物層－絶縁層）の導電性無機物層表面に感光性樹脂層を塗布又はラミネートによって形成する。形成された感光性樹脂層上に、所望のパターンの像が描かれたマスクを密着させ感光性樹脂が感度を持つ波長の電磁波を照射する。所定の現像液でポジ型感光性樹脂であれば感光部を、ネガ型感光性樹脂であれば未露光部を溶出させ、所望の回路の像を無機物層上に形成する。この状態のものを塩化第二鉄水溶液のような金属を溶解させる溶液に浸漬又は、溶液を基板に噴霧することで露出している金属を溶出させた後に、所定の剥離液で感光性樹脂を剥離し回路とする。次いで、該金属表面に形成した回路上に同様にして所望のパターンの像が描かれたマスクを密着させウエットプロセスで絶縁層をパターニングする。次いで、パターニングされた絶縁層に対して、脱水触媒による処理を行う。

【0051】

本発明の積層体が適用できる電子回路部品には、例えば、フレキシブルプリント基板等の配線盤、CSP（チップスケールパッケージ）等の半導体関連部品、トナージェットプリンタのノズル等のデバイス、特に、ハードディスクドライブ用サスペンションが挙げられる。

【0052】

【実施例】

エッチング性試験

銅側の接着性絶縁層に使用する熱可塑性ポリイミドA、SUS側の接着性絶縁層に使用する熱可塑性ポリイミドBと、コア絶縁層に使用する低膨張性ポリイミドを用意した。エッチング試験に用いたエッチング液は、東レエンジニアリング株式会社製アルカリーアミン系ポリイミドエッチング液 TPE-3000（商品名）を用意した。

【0053】

それらの各樹脂をそれぞれ、15cm×15cmの大きさの膜厚の20μmのSUS304箔上にバーコートで膜厚20μm～40μmにコーティングし、熱処理を加えることで、SUS上に各ポリイミド膜を作製した。それらの塗布物を長さ約1.5cm、幅約2cmに切り出し、中心部にカッターナイフで傷をつけた後に、膜厚を触針式膜厚計デックタックにて測定し、初期の膜厚とした。その後、80℃に調節されたマグネチックスターラーにて渦ができる程度に攪拌されたポリイミドエッチング液をTPE-3000に、浸漬し時間毎に初期膜厚を測定した場所と同じ場所の膜厚をデックタックにて測定し、初期の膜厚から浸漬後の膜厚を差し引いたものを、膜減り量とし、エッチングレートを求めた。その結果を下記の表1に示す。

【0054】

【表1】

サンプル	エッティングレート(μm/min)
低膨張性ポリイミド	14.8
熱可塑性ポリイミドA(銅側)	14.8
熱可塑性ポリイミドB(SUS側)	8.3

【0055】

上記各ポリイミドを用いてSUS304 H-TA 箔(商品名、新日本製鉄(株) 製、厚さ20 μm) - 热可塑性ポリイミドB(厚み1.5 μm) - 低膨張性ポリイミド(厚み14.5 μm) - 热可塑性ポリイミドA(厚み1.5 μm) - 压延銅箔C7025(商品名、オーリン社製、厚さ18 μm) からなる層構成の積層体を作製し、以下の実験に用いた。

【0056】

発塵性評価

前記積層体を、SUS側をマスクして、塩化第二鉄溶液に浸漬し、銅箔をエッティングした。このようにして露出させた接着層面に厚み50 μmのアルカリ現像型ドライフィルムレジストを熱ラミネーターにより、6.5 m/minの速さで、ロールの表面の温度105°Cで、2~4 Kg/cmの線圧でラミネート後、15分間室温で放置した。その後、所定のマスクを用いて密着露光機で100 mJ/cm²露光した。室温で15分間放置後、Na₂CO₃ 1重量%水溶液で、30°C、スプレー圧2Kgで40秒間ドライフィルムレジストを現像した。その後、乾燥し、70°Cでマグネチックスターラーで渦ができるほど攪拌したポリイミド用エッティング液TPE-3000(商品名、東レエンジニアリング社製)に浸漬し、マスクの形状にきれいにポリイミド膜が除去された時点で、取り出し、50°Cの3重量%NaOH水溶液で、スプレー圧1Kgでドライフィルムレジストを剥離して絶縁層を作製した。このようにして得られた絶縁層を室温で攪拌した処理液中に3分間浸漬した後、60°Cの水で洗浄を行い、乾燥させた。該処理液は予め無水酢酸500gとトリエチルアミン5gを混合し作製したものを使用し

た。該脱水触媒による処理の前後のサンプル（処理前をサンプルA、処理後をサンプルBとする）について以下の手順で、発塵量を測定した。

【0057】

予め濾過した蒸留水（以下ブランクとする）及び十分に洗浄したビーカー、ピンセットを準備した。

【0058】

上記工程で得られた各サンプルから無作為に選んだ絶縁層（各4パターン分）を、ビーカーに入れ、一定量のブランクを注ぎ、超音波照射装置内に置き、超音波を1分間照射した（抽出）。超音波照射後、装置からビーカーを取り出し、サンプルをピンセットで取り出した。取り出した後の抽出液30mlを、H I A C / R O Y C O 社製液体用自動微粒子測定装置、吸引方式セミオートサンプリング装置、レーザーダイオード光遮断方式センサを装備した測定装置にセットし、パーティクル量を測定した。サンプルを入れずに同様の測定を行った結果をブランク値とした。測定装置の洗浄は測定毎に行った。測定値からブランク値を差し引いたものをサンプル測定結果とした。測定は、一つのサンプルあたり5回行い、その平均値を最終測定結果とした。上記のようにして得られた脱水触媒による処理前サンプルAと処理後サンプルBの測定値を下記の表1に示す。各サンプル欄のパーティクル量は4パターンの平均を示す。

【0059】

【表2】

粒径 (μm)	サンプルA (個)	サンプルB (個)
0. 5 μm	71177	56000
1. 0 μm	8683	4800
2. 0 μm	3311	1800
3. 0 μm	880	650
5. 0 μm	306	240
10. 0 μm	121	98
15. 0 μm	52	35
25. 0 μm	12	8

【0060】

表2によれば、熱処理を行ったサンプルBの方が発塵量が少ないことが分かる

【0061】

【発明の効果】

本発明の絶縁体によれば、ウエットプロセスによりパターニングされた絶縁層に、脱水触媒による処理が行われているので、エッティング液に接触した絶縁層の端面は超音波照射しても発塵が抑制されており、表面が改質されている。したがって、本発明の絶縁体を電子回路部品に適用した場合には、発塵の少ないものとなり、ウエットプロセスを適用した電子回路部品の信頼性を高める。特に、ハードディスクドライブ用サスペンションは、エッティングにより除去される絶縁層の面積が広く、しかも微細なパターンが必要とされていることから、ウエットエッティングを適用する効果が大であるが、本発明の絶縁体はウエットエッティングの信頼性を高めているので、ハードディスクドライブ用サスペンションの絶縁層に好適である。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 使用時に発塵が抑制された積層体における絶縁層としての絶縁体、さらに具体的には、該絶縁体が適用された電子回路部品、特に、ワイヤレスサスペンションを提供する。

【解決手段】 ウエットプロセスによってエッチング可能な、一層以上の絶縁ユニット層を積層した絶縁体が、ウエットエッチングされた後に脱水触媒により処理して得られた絶縁体である。該絶縁体は、第1無機物層ー絶縁層ー第2無機物層、又は、無機物層ー絶縁層からなる層構成の積層体の絶縁層として主として存在するものであり、該無機物層の少なくとも一部が除去されて絶縁層が露出している。

【選択図】 なし

出願人履歴情報

識別番号 [000002897]

1. 変更年月日 1990年 8月27日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号
氏 名 大日本印刷株式会社